

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—20696 ✓

⑪ Int. Cl.³
B 41 M 5/00

識別記号

庁内整理番号
7381—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ インクジェット記録用紙

⑮ 特 願 昭57—130270

⑯ 出 願 昭57(1982)7月28日

⑰ 発 明 者 大島宏世

東京都北区王子5丁目21番1号
十條製紙株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 小島裕

東京都北区王子5丁目21番1号
十條製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 小林幸雄

東京都北区王子5丁目21番1号
十條製紙株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 永井弘一

東京都北区王子5丁目21番1号
十條製紙株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 十條製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 河澄和夫

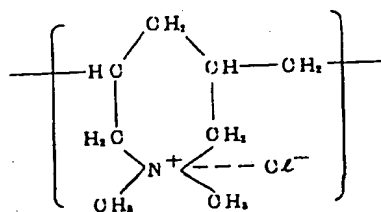
明 細 書

1 発明の名称

インクジェット記録用紙

2 特許請求の範囲

(1) 支持体下記構造式で示される単量体を構成単位とするジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物を塗工又は含浸してなるインクジェット記録用紙。



8 発明の詳細な説明

本発明は記録紙上に形成された面が高度に耐水化されるインクジェット記録用紙に関するものである。

インクジェット記録方式は騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高速記録が可能であ

ること等の理由から、ファクシミリ、各種プリンター等への応用が進められている。一般にインクジェット記録方式においては普通紙の使用が可能であるが、良好な記録を得るためには紙自体が次の条件を兼備していることが必要である。即ち第1にインクの吸収性が良く、紙表面に付着したインク滴が、速やかに紙層内部に吸収され、見掛け乾燥した状態になること、第2に該紙面上でのインクドットの広がりを抑えることである。

一般に、インク吸収性の大きい紙ほどインクドットの広がり速度が大きくなることから、上述の第1および第2の条件は相矛盾するものといえる。

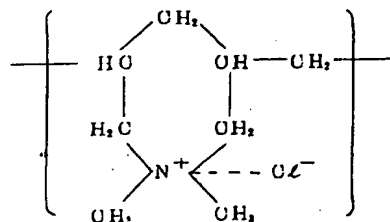
このため、上記2条件を調和させるための工夫がなされ、サイズ剤無添加で低密度に抄いた紙や、各種顔料を水溶性高分子結合剤により塗工したコート紙等、多種多様のインクジェット記録用紙が開発されている。

一方、インクジェット記録には通常水性インクが使用されており、この水性インクは一般に直接染料、酸性染料及び塩基性染料に類別される水溶

性染料と、水、染料可溶化剤、湿潤剤等から構成されている。通常、黒色以外の色調は、イエロー、マゼンタ、シアンの3成分の混色により調整される。

上述したようなインクジェット記録方式の使用分野が拡大するにつれて、インクジェット記録物に対する顧客の品質要求も厳しくなり、特に記録物に耐水性が要求されるようになった。例えば、インクジェット記録した印刷物を屋外に掲示した場合、雨水により記録物ににじみが生じて色あせたり、消失してしまうことがある。また高温環境下で長期保存するだけで記録物ににじみ色あせてしまうこともあり、こうした傾向は、特にカラーインクジェット記録物に多くみられる。

インクジェット記録物を耐水化するための方法としては、特開昭56-84992に、ポリカチオン高分子電解質をその表面に含有する記録媒体に水性インクを印写するインクジェット記録方法が提案されている。そして、入手容易なポリカチオン高分子電解質の典型例としてポリエチレンイ



このジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物は、吸湿性の白色粉末であり、導電加工剤として使用されており、またメタノール以外の有機溶媒には溶解しないが、水には良く溶解しその水溶液は酸性でもアルカリ性でも非常に安定であることを性質上の特徴とする。

本発明に於けるジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物の使用形態としては、水溶液として公知のインクジェット記録用紙の表面にスプレーするか、サイズプレスによつて表面に塗布（含浸）するか、又は公知のコートタイプのインクジェット記録用紙の塗料中に混合し、ブレード、エアナイフ、ロールコーター等の塗工機により塗布すれば良い。

ミンが示されている。しかしながら、後述するように、ポリエチレンイミンを添加すれば、確かに黒色画像については耐水性の向上が認められるものの、カラー記録画像についてはその効果が少ない。このため、特にカラー記録画像の耐水性改善が望まれており、このことは、カラーインクジェット記録方式の普及を進める上で重要な課題となっている。

本発明は、叙上の課題を解決するものであり、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物が黒色記録画像のみならず、カラー記録画像の耐水化にも格別の効果を発揮するとの知見に基づき、このジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物を支持体に塗工又は含浸せしめたことを特徴とするインクジェット記録用紙を提供するものである。

本発明で使用するジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物は、下記構造式で示される単量体を構成単位とする重合体である。

従つて、本発明はあらゆるタイプのインクジェット記録用紙に適用が可能であつて、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、微粉末状尿素ホルマリン樹脂填料等の各種填料を内填した記録用紙や、非膨張シリカ粉末、酸性白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、けいそう土、酸化チタン、硫酸バリウム等の白色顔料を酸化澱粉、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子バインダーにより塗工した記録用紙等を使用することによつて、極めて高度のカラー画像耐水性を有するインクジェット記録用紙を得ることができる。尚、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物の塗布量又は含浸量は0.1～2.5 g/m²程度で画像の充分な耐水化効果が発現される。

以下に、本発明を実施例に従つて説明する。

〔実施例1〕

コートタイプの公知のインクジェット記録用紙の処法に準じて、顔料としてホワイトカーボン

(水沢化学製、シルトンR-2)のスラリー85重量部(固型分)に、バインダーとして完全ケン化ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA117)の14%水溶液13重量部(固型分)及びジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体(日東紡製、バスH-10)2重量部(固型分)を混合して固型分濃度15%の塗料を調製した。比較のために、上記重合体にかえてポリカチオンの典型例たるジメチルジアリルアンモニウムクロライド-二酸化硫黄共重合体(日東紡製、ダンフィックス202)、ポリエチレンイミン(バーディンエ染料化学製品製、ポリミンSM)及びポリアミドエビクロルヒドリン(ドイツ・ハーキュレス製、エビノックスEP-P30)、並びにカチオン活性剤としてヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(日本油脂製、F2-50E)及びテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(日本油脂製、M2-100)、更に非イオン系耐水化剤としてメラミンホルムアルデヒドレジン(住友化学製、スミレーズSR613)

を夫々2重量部(固型分)混合して、各塗料を調製した。また、耐水化剤を全く使用することなく、ホワイトカーボン(シルトンR-2)のスラリー85重量部(固型分)にPVA117の14%水溶液15重量部(固型分)を混合した固型分濃度15%の塗料(表1の底8)も調製した。これらの塗料を米坪60g/m²、ステキヒトサイズ度20秒の市販上質紙上に、塗布量が8~12g/m²になるように塗布してインクジェット記録用紙底1~8を得た。

上記の各記録用紙の品質試験を以下の要領で行なつた。先ず松下電送製バナフアックス6000を使用して、黒インク(JETMARKER K-111、大日本塗料製)と赤インク(JETMARKER R-280、大日本塗料製)による黒と赤の各ベタ印刷を施した。尚、上記赤インクはイエロー成分とマゼンタ成分の混色で造られている。上記記録印刷物の反射濃度を赤印刷部分についてはイエロー用フィルター(ラッテン+47)とマゼンタ用フィルター(ラッテン+58)の2種で、また黒印刷

部分についてはラック用フィルター(ラッテン+106)を使用してマクベス濃度計により測定した。

次に、記録印刷物を25℃の蒸留水中に1分間浸漬し100℃の空気浴中で乾燥した後、上記と同様に各色の反射濃度を測定した。

更に、記録印刷物の耐水性を評価するため、次式に従つて黒、赤それぞれの減色率を算出した。

$$\text{減色率} = \frac{\text{浸漬前の反射濃度} - \text{浸漬後の反射濃度}}{\text{浸漬前の反射濃度}} \times 100$$

尚、赤の減色率はイエローとマゼンタの合計値を以て計算した。結果は表1に示す通りである。



表 1 実施例 1 の試験結果

紙の組成				配録物の評価							
No		耐水化剤		浸漬前反射濃度			浸漬後反射濃度			耐水性(減色率)	
				黒	赤		黒	赤		黒 (%)	赤 (%)
		種 類	イオン性	ブラック	イエロー	マゼンタ	ブラック	イエロー	マゼンタ		
本発明例	1	ジメチルジアリルアンモニウム クロライド重合物	カチオン	1.57	0.88	1.03	1.58	0.85	1.05	-0.6	0.5
参 考 例	2	ジメチルジアリルアンモニウム クロライド-二酸化硫黄共重合物	■	1.47	1.07	0.89	1.47	1.00	0.67	0	1.48
■	3	ポリエチレンイミン	■	1.51	1.06	0.98	1.51	0.99	0.82	0	1.13
■	4	ポリアミドエビクロルヒドリン	■	1.44	0.91	1.09	1.43	0.47	1.01	0.7	2.60
■	5	ヤシアルキルジメチルベンジル アンモニウムクロライド	■	1.53	0.76	1.13	1.51	0.56	1.10	1.3	1.22
■	6	テトラデシルジメチルベンジル アンモニウムクロライド	■	1.58	0.75	1.15	1.56	0.56	1.11	1.3	1.21
■	7	メラミンホルムアルデヒド レジン	非イオン	1.51	0.87	1.11	1.47	0.49	0.89	2.6	3.03
■	8	—	—	1.74	0.92	1.14	1.44	0.38	0.78	1.72	4.27

表 1 から、いずれの耐水化剤を使用した場合においても、無添加の場合に比較すれば減色率は小さくなり、特に黒印刷部分の反射濃度は水浸漬によつても殆んど低下していないことが認められる。しかしながら赤印刷部分に関しては、参考例の耐水化剤ではイエロー成分またはマゼンタ成分に反射濃度の明らかな低下がみられるのに対して、本発明ではいずれも安定であり、減色率も極めて小さい。

〔実施例 2〕

ブレーン（非コート）タイプの公知のインクジェット記録用紙の調製法に準じて、次の様に記録用紙を作成した。即ち、フリーネス 400 ml の NBKP20 重量部およびフリーネス 300 ml の LBKP80 重量部から成る原料パルプに、クレー（金谷工業製、1 級クレー）30 重量部、および湿潤強度増強剤として、ポリアミドエビクロルヒドリン（ドイツクスハーギユレス製、カイメン 557）0.5 重量部を添加し、長網マシンを使用して常法で坪量 60 g/m² のシートを抄紙し、さら

にサイズプレスで酸化澱粉（王子コーンスターチ製、王子エース B）を固形分換算量で 4 g/m² 塗工してブレーンタイプのインクジェット記録用紙 11 を調製した。さらに、この記録用紙に、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物（日東紡製、パス H-10）並びにジメチルジアリルアンモニウムクロライド-二酸化硫黄共重合物（日東紡製、パス A-120S）の各 3 % 水溶液を夫々サイズプレスで 15 g/m²（固形分換算）塗工して記録用紙 9 ~ 10 を調製した。これら 3 種類のブレーンタイプ記録用紙の記録物の耐水性試験結果は表 2 に示す通りである。

表 2 実施例 2 の試験結果

紙の組成			記録物の評価								
No	耐水化剤		浸漬前反射濃度			浸漬後反射濃度			耐水性(減色率)		
			黒	赤		黒	赤		黒(%)	赤(%)	
	種類	イオン性	ブラック	イエロー	マゼンタ	ブラック	イエロー	マゼンタ			
本発明例	9	ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物	カチオン	0.98	0.87	1.01	0.99	0.85	1.01	-1.0	1.1
参考例	10	ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-二酸化硫黄共重合物	"	0.96	0.85	1.00	0.96	0.73	0.93	0	10.3
"	11	(原紙: プレーンタイプ)	-	0.96	0.78	1.00	0.95	0.43	0.82	1.0	29.8

表 2 から、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体を使用すると、プレーンタイプのインクジェット記録用紙に於ても、黒印刷部分の反射濃度のみならず、赤印刷部分のイエロー成分及びマゼンタ成分の反射濃度の低下を抑えることができ、カラーインクジェット記録用紙としての耐水性付与に効果を発揮することがわかる。

特許出願人 十條製紙株式会社

代理人弁理士 河 澄 和



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 58 年 10 月 14 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 第 130270 号

2. 発 明 の 名 称

インクジェット記録用紙

3. 補正をする者

事件との関係

特 許 出 願 人

フリガナ
住 所

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

フリガナ (名称)

十 條 製 紙 株 式 会 社

4. 代 理 人

〒 1 1 4 番 9 1 1 - 5 1 0 6

住 所

東京都北区王子 5 丁目 2 番 1 号
十條製紙株式会社 中央研究所内

氏 名

弁理士 (7457) 河 澄 和 夫

5. 補正命令の日付

(自 発)

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

58.10.

8. 補 正 の 内 容

方式
審 査



- (/) 明細書第7頁ノ2行の「ポリミン S M」
を「ポリミン P」と補正する。

以 上